PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C08J 3/12 // C08L 71:00, 81:06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 94/15999

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

21. Juli 1994 (21.07.94)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/00007

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Januar 1994 (04.01.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 00 326.5 P 43 01 543.3 8. Januar 1993 (08.01.93) DE DE

21. Januar 1993 (21.01.93)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOENHERR, Michael [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 3, D-67227 Frankenthal (DE). AHLERS, Juergen [DE/DE]; Beethovenstrasse 32, D-68649 Gross-Rohrheim (DE). BUCHERT, Hermann [DE/DE]; An der Nolzeruhe 8c, D-67098 Bad Duerkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: MICROPOWDER

(54) Bezeichnung: MIKROPULVER

(57) Abstract

The invention concerns a micropowder with spherical particles having an essentially smooth surface structure and containing as the essential component polyarylene ether sulphones or ketones and obtained by prilling melts of such compounds or by spray-drying solutions

(57) Zusammenfassung

Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BJ	Benin	Œ	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumknien
CA	Kanada	KE	Кепуа	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire .	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LŪ	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ.	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

WO 94/15999 PCT/EP94/00007

Mikropulver

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, die als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone enthalten und die durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen erhältlich sind. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikropulver und deren Verwendung. Ferner betrifft die Erfindung wäßrige Dispersionen, die die Mikropulver enthalten sowie daraus hergestellte Beschichtungen.

15

Mikropulver auf der Basis von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind an sich bekannt und werden beispielsweise als Haftvermittler zwischen metallischen Oberflächen und Polytetrafluorethylen eingesetzt, etwa um Beschichtungen mit haftabweisender Wir-

- 20 kung und gutem Gleitverhalten herzustellen (siehe beispielsweise GB 1 426 342). Derartige bekannte Mikropulver werden dadurch erhalten, daß die Substrate durch Abkühlen versprödet und anschließend gemahlen werden (siehe z.B. EP-A2-377 170). Aus der WO 91/00876 geht hervor, daß Mikropulver aus Polyarylenethersul-
- 25 fonen auch dadurch zugänglich sind, daß die Polyarylenethersulfone mit einer Flüssigkeit zu einer Paste verarbeitet werden,
 diese unter starkem Rühren im Wasser emulgiert und die Emulsion
 getrocknet wird. Die durch Mahlen erhältlichen Mikropulver haben
 stets unregelmäßige kantige Oberflächen. Dies wirkt sich bei-
- 30 spielsweise nachteilig auf die Fließfähigkeit und die Schüttdichte der Pulver sowie das Verhalten des Pulvers in der Wirbelschicht aus. Darüber hinaus können Oberflächen nicht, wie es für viele Anwendungszwecke erforderlich ist, sehr gleichmäßig beschichtet werden. Die unter Einwirken eines Schergefälles aus ein
- 35 ner Emulsion hergestellten Mikropulver enthalten ovale bis längliche Partikel, die sich ebenso wie die gemahlenen Teilchen nicht befriedigend auf der zu beschichtenden Oberfläche anordnen. Aus der GB-A 2 151 202 war bekannt, daß Mikrokapseln, die aus einer Öligen Substanz umschlossen von Wänden aus Polysulfon bestehen,
- 40 hergestellt werden können, indem entsprechende Lösungen mittels einer Druckdüse versprüht werden. Da bestimmte Anwendungen Partikel mit sehr glatter Oberflächenstruktur erfordern, genügen weder die aus der Emulsion gewonnenen Teilchen noch die Mikrokapseln diesen Anforderungen. Auch in der EP-A2-441 047 wird beschrieben,
- 45 daß kleine Teilchen mit poröser Oberfläche erhalten werden, wenn

Lösungen amorpher Thermoplaste wie Polyarylenethersulfone sprühgetrocknet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mikropulver auf 5 der Basis von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen zur Verfügung zu stellen, die aus sphärischen Teilchen mit regelmäßiger Ober-fläche bestehen.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Mikropulver ge10 löst.

Die erfindungsgemäßen Mikropulver enthalten als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone. Selbstverständlich können sie auch Mischungen aus Polyarylenethersulfonen und -ketonen enthalten. Die erfindungsgemäßen Mikropulver sind überraschenderweise dadurch erhältlich, daß man die Polyarylenethersulfone oder -ketone schmilzt oder löst oder deren Viskosität mit einer geeigneten Flüssigkeit herabsetzt und sie anschließend prillt bzw. sprühtrocknet.

20

Erfindungsgemäß sind die so erhältlichen Teilchen regelmäßig und rund und weisen eine nahezu porenlose Oberfläche auf. Der mittlere Teilchendurchmesser (Volumenmittelwert) beträgt in der Regel 1 μm oder mehr. Er kann auch darunter liegen, meist ist er jedoch 25 nicht kleiner als 0,5 μm. Im allgemeinen können die mittleren Teilchendurchmesser bis zu 80 µm betragen. Es ist auch möglich, daß sie geringfügig größer sind, beispielsweise 100 μm . Größere mittlere Teilchendurchmesser sind im allgemeinen für die meisten Anwendungen, insbesondere für die Herstellung wäßriger Dispersio-30 nen, nicht von Interesse. Vorzugsweise betragen die mittleren Teilchendurchmesser 2 bis 70 μm, besonders bevorzugt 2 bis 50 μm, beispielsweise 5 bis 50 μm . Ganz besonders bevorzugt betragen die mittleren Teilchendurchmesser 1 bis 20 µm, insbesondere 1 bis 10 µm. Die Teilchen sind im wesentlichen solide, d.h. sie sind 35 nicht hohl und weisen im allgemeinen die Dichte der ihnen zugrundeliegenden Polyarylenethersulfone oder -ketone auf. Die Dichte der Teilchen kann aber auch geringfügig darunter liegen, bei-

40 Die erfindungsgemäßen Mikropulver zeichnen sich durch eine enge Teilchengrößenverteilung aus. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung läßt sich der relative Spanfaktor Δ angeben (siehe A.H. Lefebvre: "Atomization and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, Seite 100, Gleichung 3.40). Der relation auf Sprays (Stephen Stephen Stephe

spielsweise wenn kleine Mengen Gas umschlossen werden.

45 tive Spanfaktor der erfindungsgemäßen Mikropulver beträgt im allgemeinen 1 bis 2. Er kann aber auch darüber liegen, meist jedoch nicht über 2,5. Bevorzugt werden Spanfaktoren bis etwa 1,5. Ganz besonders bevorzugt sind die Spanfaktoren kleiner als 1.

Als wesentliche Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Mi-5 kropulver Polyarylenethersulfone oder -ketone. Diese enthalten wiederkehrend Einheiten I

$$-N - Ar + T - Ar^{1} + Z + Ar^{2} - Q \rightarrow_{q} Ar^{3} - (1)$$

10

Dabei können t und q unabhängig voneinander gleich oder verschieden voneinander sein und jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 annehmen. N bedeutet entweder -O- oder -S-, bevorzugt -O-. Unabhängig voneinander können T und Q gleich oder verschie-

- 15 den sein. Sie können eine chemische Bindung oder eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, C=O, S=O, -SO₂-, -N=N-, -RaC=CRb- und -CRcRd bedeuten. Darunter sind -O-, C=O, -SO₂- und -CRcRd- besonders bevorzugt. Bevorzugt sind T und Q auch eine chemische Bindung. Rabis Rd können unabhängig voneinander entweder gleich oder ver-
- 20 schieden voneinander sein und können entweder jeweils Wasserstoffatome oder C_1 bis C_{10} -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder t-Butyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl bedeuten. Darüber hinaus können R^c und R^d auch C_1 bis C_{10} -Alkoxy-, C_1 bis C_{10} -Alky-laryl- oder C_6 bis C_{18} -Arylgruppen darstellen. Zu den bevorzugten
- 25 Gruppen zählen Methoxy, Ethoxy, Propoxy, t-Butoxy, Benzyl und Phenyl. Die vorgenannten Gruppen können jeweils auch mit Fluor und/oder Chloratomen substituiert sein. Als Beispiel ist die Trifluormethyl- oder die p-Chlorphenylgruppe zu nennen. Erfindungsgemäß ist Z eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und -SO₂-, wobei
- 30 C=O und $-SO_2$ besonders bevorzugt werden. Die Variablen Ar bis Ar³ können unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung haben oder verschieden voneinander sein. Erfindungsgemäß stehen sie für C6- bis C18-Arylgruppen. Zu diesen zählen Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Vorzugsweise sind die Arylgruppen nicht substituiert, kön-
- 35 nen aber Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, C₆- bis C₁₈-Aryl, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, C₆- bis C₁₈-Aryl, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, Edwigered by C₁₈-Aryl, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, Edwigered by C₁₀-Alkylaryl, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, Edwigered by C₁₀-Alkylaryl, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, Edwigered by C₁₀-Alkylaryl, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, C₁₀- bis C₁₀- bis C₁₀- bis C₁₀- bis C₁₀- bis C₁₀- bis C₁₀-
- 40 Phenyl, Fluor oder Chlor.

Im folgenden sind einige der bevorzugten wiederkehrenden Einheiten I aufgeführt:

$$-0 \longrightarrow 0 \longrightarrow SO_2 \longrightarrow (I_4)$$

15 CF_3 O SO_2 O $I_5)$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CH_3 \\
\hline
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & So_2 \\
\hline
 & So_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & (I_{11}) \\
\hline
 & So_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline \\ & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ \end{array}$$

15

20

25

Ganz besonders werden Mikropulver bevorzugt, die als wesentliche Komponente A Polyarylenethersulfone oder -ketone mit Struktur-einheiten (I₁), (I₂), (I₂₅) oder (I₂₆) enthalten. Dazu zählen bei-30 spielsweise Mikropulver, die als wesentliche Komponente A Polyarylenethersulfone mit 0 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 95 Mol-% Struktureinheiten (I₁) und 0 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 95 Mol-% Struktureinheiten (I₂) enthalten.

- 35 Die Polyarylenethersulfone oder -ketone können auch Co- oder Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersegmente und Segmente von anderen thermoplastischen Polymeren wie Polyamiden, Polyestern, aromatischen Polycarbonaten, Polyestercarbonaten, Polysiloxanen, Polyimiden oder Polyetherimiden vorliegen. Die Moleku-
- 40 largewichte der Blöcke- bzw. der Pfropfarme in den Copolymeren liegt in der Regel im Bereich von 1 000 bis 30 000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone oder -ketone in den Co- oder Blockcopolymeren beträgt im
- 45 allgemeinen mindestens 3, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone oder -ketone kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere

mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersulfone oder -ketone mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Block-copolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylether.

- 5 Die Polyarylenethersulfone oder -ketone können beliebige Endgruppen z.B. Halogen-, Methoxy-, Benzyloxy-, Phenoxy- oder Aminogruppen enthalten. Bevorzugte Endgruppen sind Halogen- oder Methoxygruppen.
- 10 Im allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone oder -ketone mittlere Molekulargewichte Mn (Zahlenmittel) im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol und relative Viskositäten von 0,25 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone oder -ketone entweder in 1 gew.-%iger N-15 Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlor-
 - .5 Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlormethan oder in 96 %iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.
- Die als Komponente A in Betracht kommenden Polyarylenethersulfone oder -ketone sind an sich bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Polyarylenethersulfone oder -ketone entstehen z.B. durch Kondensation aromatischer Bishalogenverbindungen und den Alkalidoppelsalzen aromatischer Bisphenole. Sie können beispielsweise auch durch Selbstkondensation von
- 25 Alkalisalzen aromatischer Halogenphenole in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden. Der DE-A-38 43 438 ist beispiels-weise eine ausführliche Zusammenstellung geeigneter Monomerer zu entnehmen. Geeignete Verfahren werden unter anderem in der US-A-3 441 538, 4 108 837, der DE-A1-27 38 962 und der EP-A1-361
- 30 beschrieben. Polyarylenetherketone sind auch durch elektrophile (Friedel-Crafts-)Polykondensation zugänglich, wie unter anderem in der WO 84/03892 beschrieben. Bei der elektrophilen Polykondensation werden zur Bildung der Carbonylbrücken entweder Dicarbonsäurechloride oder Phosgen mit Aromaten, welche zwei durch
- 35 elektrophile Substituenten austauschbare Wasserstoffatome enthalten, umgesetzt, oder es wird ein aromatisches Carbonsäurechlorid, das sowohl eine Säurechloridgruppe als auch ein substituierbares Wasserstoffatom enthält, mit sich selbst polykondensiert.
- Bevorzugte Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind beispielsweise in den EP-A-113 112 und 135 130 beschrieben. Besonders geeignet ist die Umsetzung der Monomeren in aprotischen Lösungsmitteln, insbeson-
- 45 dere N-Methylpyrrolidon, in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat, insbesondere Kaliumcarbonat. Die Monomeren in der

WO 94/15999

Schmelze umzusetzen, hat sich in vielen Fällen ebenso als vorteilhaft erwiesen.

Erfindungsgemäß können die Mikropulver als wesentliche Komponente 5 B Polyarylenethersulfone oder -ketone enthalten, die durch Umsetzen eines Polyarylenethersulfons oder -ketons A mit einer reaktiven Verbindung erhältlich sind. Die reaktiven Verbindungen enthalten neben einer C,C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-,

10 Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe enthalten.

Typisch geeignete Verbindungen sind beispielsweise Maleinsäure,

15 Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B. von C₁-C₁₈-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinsäurehydrazid.

20 Bevorzugt werden α , β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride, Di-Ester und Mono-Ester der nachstehenden allgemeinen Struktur IV und V verwendet.

$$O = \bigcap_{P_1}^{OR^3} O \cap OR^4$$
 (IV)

30

$$\begin{array}{c}
0 \\
R^{1}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{2}
\end{array}$$

35

wobei

 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff sowie 40 $C_1-C_{18}-Alkyl-Gruppen$ sein können.

Besonders geeignete Verbindungen sind Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Itaconsäure.

45 Die Polymeren und die reaktive Verbindung können z.B. in einem aromatischen Lösungsmittel miteinander umgesetzt werden. Als besonders geeignete Lösungsmittel haben sich Chlorbenzol, o-Di-

PCT/EP94/00007

chlorbenzol und N-Methylpyrrolidon erwiesen. Dabei wird im allgemeinen ein üblicher Radikalinitiator eingesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 75 - 150°C ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wird durch Fällung mit einem üblichen Fällungsmittel, wie niedermolekularer Alkohol und Keton, oder durch Entfernen des Lösungsmittels (z.B. im Entgasungsextruder, Dünnschichtverdampfer), gewonnen.

Die Reaktionsteilnehmer können aber beispielsweise auch bei einer 10 Temperatur von 270 - 350°C in der Schmelze in einem kontinuierlich oder absatzweise arbeitenden Mischaggregat (z.B. Ein- oder Zwei-wellenextruder, Kneter) umgesetzt, werden.

Die reaktive Verbindung wird dabei vorzugsweise in flüssiger 15 Form, insbesondere innerhalb der Knetzone eines Mischaggregats zur Schmelze des Polymeren zudosiert.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mikropulvern als Polyarylenethersulfonen oder -ketonen B modifizierte Polyarylenether-20 sulfone oder -ketone A eingesetzt, die durch Umsetzen von 80 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99 Gew.-% des unmodifizierten Polyarylenethersulfonen oder -ketonen A, mit 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% der reaktiven Verbindung erhalten worden war.

25

Besonders bevorzugt werden als Komponente B mit 0,1 bis 1,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyarylenethersulfone. Dabei werden Polyarylenethersulfone, enthaltend 5 bis 95 Mol-% Einheiten I_1 und 5 bis 95 Mol-% Einheiten I_2 bevorzugt.

30

Polyarylenethersulfone mit 80 bis 95, vorzugsweise 85 bis 95 mol-% Einheiten der Formel I_2 und I_1 und entsprechend 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% Einheiten der Formel I_1 bzw. I_2 seien hier insbesondere erwähnt.

35

Als Radikalstarter können in der Regel die in der Fachliteratur (z.B. J.K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, New York, 1973) beschriebenen Verbindungen Verwendung finden.

- 40 Üblicherweise werden die Radikalstarter in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polyarylenethersulfone oder -ketone A verwendet. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Radikalstarter eingesetzt werden.
- 45 Erfindungsgemäß können die Mikropulver auch Mischungen aus den Komponenten A und B enthalten. Neben den wesentlichen Komponenten können die Mikropulver noch z.B. bis zu 40 Gew.-% weiterer Addi-

WO 94/15999

tive wie Flammschutzmittel, Farbstoffe oder Stabilisatoren enthalten.

Die Sprühtrocknung der Polyarylenethersulfone oder -ketone er5 folgt durch Zerstäuben der Schmelzen oder Lösungen in ein unter
den Verfahrensbedingungen inertes Gas wie Luft oder Stickstoff.
Vorzugsweise werden die Polyarylenethersulfone oder -ketone vor
dem Versprühen in einem Lösungsmittel gelöst.

- 10 Als Lösungsmittel eignen sich dipolar aprotische Flüssigkeiten. Zu den geeigneten Lösungsmitteln zählen N-substituierte Säureamide, Sulfoxide und Sulfone. Beispiele sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfon, Tetramethylensulfon (Sulfolan) oder Diphenylsulfon. Darunter sind
- 15 N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid besonders bevorzugt. Für besonders schwerlösliche Polyarylenetherketone eignet sich vor allem Diphenylsulfon, Ditolylsulfon oder Trifluoressigsäure als Lösungsmittel.
- 20 Entweder kann die Zerstäubungstemperatur so gewählt werden, daß die Schmelze oder die Lösung, die für die Zerstäubung geeignete Viskosität besitzt, oder der Feststoffgehalt der Lösung kann so gewählt werden, daß die Lösung die geeignete Viskosität bei einer bestimmten Zerstäubungstemperatur hat, wobei letzteres bevorzugt
- 25 wird. Die reduzierte Viskosität der Lösung beträgt bei Zerstäubungstemperatur bis zu 8 000 mPas. Sie kann auch darüber liegen, beispielsweise 10 000 mPas. Im allgemeinen sind Lösungen höherer Viskositäten nur noch schwer zu zerstäuben. Bevorzugt werden reduzierte Viskositäten von 1 000 mPas und weniger. Besonders bevorzugt werden 5 bis 500 mPas, insbesondere 10 bis 100 mPas.

Im allgemeinen werden die Lösungen, die Raumtemperatur haben, zerstäubt. Um deren Viskosität zu verringern, kann es erforderlich sein, die Lösungen bei erhöhter Temperatur, beispielsweise

- 35 bei 50 bis 100°C zu versprühen. In der Regel liegen die Zerstäubungstemperaturen jedoch unterhalb der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels.
- Zur Zerstäubung können pneumatische Zerstäuber wie Mehrstoff40 düsen, insbesondere Zweistoffdüsen verwendet werden. Als Beispiel
 hierfür seien zweiflutige oder dreiflutige Zweistoffdüsen genannt. Um einen Drall oder eine Strömungsumlenkung zu erzeugen,
 können die Zweistoffdüsen Einbauten enthalten. Diese können sowohl gas- als auch flüssigkeitsseitig angebracht sein. Es ist
 45 auch möglich, Ultraschallzerstäuber einzusetzen.

WO 94/15999 PCT/EP94/00007

11

Das Verhältnis von Zerstäubergasmassen- zu Flüssigkeitsmassendurchsatz ist im allgemeinen größer 2. Als besonders vorteilhaft
haben sich Zerstäubergas-/Flüssigkeitsdurchsätze im Verhältnis
von 3 bis 10 erwiesen. In der Regel sind Gasdrucke von 5 bar oder
mehr erforderlich. Mehr als 100 bar Gasdruck sind nur selten nötig. Im allgemeinen betragen die Gasdrucke von 10 bis 70 bar.

Nach der Zerstäubung können die Flüssigkeitströpfchen in einer Trockenkammer beispielsweise in einem Sprühturm bekannter Bauart 10 getrocknet werden (siehe z.B. K. Masters: Spray Drying Handbook, Leonhard Hill Books, London 1972). Die Verdampfung des Lösungsmittels kann sowohl bei Normaldruck als auch im Vakuum erfolgen. Die zur Lösungsmittelverdampfung erforderliche Wärme wird dabei bevorzugt am Kopf des Turmes durch ein inertes Trocknungsgas zugeführt. Als Trocknungsgas eignet sich vor allem Stickstoff. Es können aber auch andere Gase wie Kohlendioxid oder Luft verwendet werden. Die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms ist vorzugsweise größer als die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels und kann von Raumtemperatur bis 500°C betragen. Im allgemeinen beträgt sie 100°C oder mehr. Bevorzugt liegt sie im Bereich von 200°C bis 300°C.

Vorzugsweise strömt das Trocknungsgas zusammen mit den Flüssigkeitströpfchen durch den Trockenturm und wird am Ausgang des Tur-25 mes zusammen mit dem Trockengut abgesaugt. Die Gastemperatur am Ausgang des Turmes hängt von dem gewünschten Restlösungsmittelgehalt des Pulvers ab. Sie kann von Raumtemperatur bis knapp weniger als die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms betragen. In der Regel beträgt sie 50°C oder mehr, beispielsweise 120°C bis 30 170°C. Im allgemeinen sind Temperaturen größer als 200°C nicht erforderlich.

Das Pulver kann im allgemeinen wie üblich durch Filter oder Zyklone von dem Gasstrom getrennt werden. Für die Herstellung der 35 erfindungsgemäßen Mikropulver werden bevorzugt Filter zur Feststoffabtrennung verwendet.

Der Restlösungsmittelgehalt des erfindungsgemäßen Mikropulvers beträgt ohne Nachtrocknung im allgemeinen nicht mehr als 5 %,.

40 insbesondere kleiner als 2 %. Um den Gehalt an Restlösungsmittel weiter zu verringern, kann der Sprühtrocknung eine Nachtrocknung, die mit einer Nachkühlung kombiniert sein kann, nachgeschaltet sein. Die Nachtrocknung kann beispielsweise in einem Wirbelbett oder Fließbett erfolgen.

WO 94/15999 PCT/EP94/00007

12

Bei der Sprühtrocknung ist es möglich Sprühhilfsmittel mitzuverwenden. Als Sprühhilfsmittel sind beispielsweise feinkörnige anorganische Materialien wie Silizumdioxid, hydrophobe Kieselsäure oder Aluminiumoxid insbesondere Polytetrafluorethylen zu nennen.

5 Die Sprühhilfsmittel werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polyarylenethersulfon oder -keton, ber. 100 %ig, angewandt.

Die erfindungsgemäßen Mikropulver eignen sich vor allem zum Be10 schichten von Oberflächen. Bevorzugt können die erfindungsgemäßen
Mikropulver zum Beschichten metallischer Oberflächen verwendet
werden. Ganz besonders eignen sich die Mikropulver zum Herstellen
gleitfähiger Oberflächen oder Antihaftbeschichtungen für Gegenstände aller Art, wie Gleitlager, Haushaltsgeräte oder Elektronikbauteile. Dies kann beispielsweise mittels eines Wirbelsinterverfahrens oder dem Aufbringen einer Dispersion des Mikropulvers
erfolgen. Daneben ist es möglich Oberflächen dadurch zu beschichten, daß das Mikropulver, z.B. mit Hilfe eines elektrostatischen
Feldes, auf die Oberfläche gespritzt wird.

Die erfindungsgemäßen Mikropulver lassen sich in Nichtlösungsmitteln, vorzugsweise in Wasser dispergieren. Üblicherweise enthalten die wäßrigen Dispersionen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-% an Mikropulver. Neben dem Mikropulver können die wäßrigen Dispersionen auch andere Kunststoffe dispergiert, enthalten. Bevorzugte Kunststoffe sind fluorhaltige Olefinpolymerisate, insbesondere Polytetrafluorethylen. Darüber hinaus ist es möglich den Dispersionen Dispergierhilfsmittel wie Polyvinylalkohol oder Glycerin zuzusetzen. Die Dispersionen können darüber 30 hinaus Fließhilfsmittel sowie Pigmente enthalten. Die Dispersion

kann beispielsweise auf die Oberfläche aufgespritzt oder aufgestrichen werden.

Beispiele

35

45

Bestimmung der Teilchengrößen

Die Teilchengrößen wurden mittels eines Partikelgrößenanalysators (Modell Helos der Firma Sympatec) bestimmt. Dazu wurden jeweils 1 g des Mikropulvers in 100 ml H₂O unter Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall dispergiert und von der so erhaltenen Dispersion 1 ml abgenommen und wiederum in 100 ml Wasser dispergiert. Die Messung der Teilchengrößen erfolgte durch Laser-Beugungsbestimmung (Laser-Beugungs-Partikelgrößenmeßgerät Cilas 715).

Beispiel 1

Es wurde ein Polyarylenethersulfons, enthaltend im wesentlichen sich wiederholende Einheiten \mathbf{I}_1

5

- 10 mit einer Viskositätszahl von 52 ml/g (gemessen in einer 1 Gew.-%igen Lösung aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol im Verhältnis 1:1 bei 25°C) und einem Volumenfließindex von 140 ml/10 min (gemessen bei 360°C) verwendet. Es wurde eine 10 gew.-%ige Lösung dieses Polyarylenethersulfons in N-Methylpyrrolidon hergestellt.
- 15 Diese Lösung, die eine reduzierte Viskosität von 50 mPas hatte, wurde bei 25°C in einem Ultraschallzerstäuber (US 1, Typ 7/0.017.16.60 der Firma Lechler) versprüht. Als Trockenkammer wurde ein Trockenturm mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Länge von 2 m verwendet. Der als Trockengas verwendete Stickstoff
- 20 hatte am Kopf des Turmes eine Temperatur von 205°C. Die Temperatur am Ausgang des Turmes betrug 150°C. Der Durchsatz des Trockengases betrug 20 kg/h und der der Lösung 300 g/h.

Es wurden sphärische Teilchen mit glatter Oberflächenstruktur und 25 einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 20 μm erhalten. Der Restlösungsmittelgehalt des Pulvers betrug 5 %. Die Teilchen sind in Abbildung 1-3 abgebildet.

Beispiel 2

30

Eine Mischung aus 16 Gew.-% des in Beispiel 1 beschriebenen Polyarylenethersulfons in N-Methylpyrrolidon wurde hergestellt. Diese Lösung, die bei Raumtemperatur eine reduzierte Viskosität von 200 mPas hatte, wurde in einer pneumatischen Zweistoffdüse mit

- 35 0,5 mm Flüssigkeitseinsatz (Modell 970 der Firma Schlick) bei einem Druck von 2 bar versprüht. Der Flüssigkeitsdurchsatz betrug 300 g/h. Stickstoff, dessen Temperatur 220°C betrug, diente als Düsengas. Als Trockenkammer wurde der unter Beispiel 1 beschriebene Trockenturm verwendet. Als Trockengas wurde Stickstoff, des-
- 40 sen Temperatur am Kopf des Trockenturms 180°C betrug, verwendet. Die Stickstofftemperatur am Ausgang des Turms betrug 155°C.

Es wurden sphärische Teilchen mit glatter Oberfläche und einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 6,5 µm erhalten. Da-45 bei waren 96 Gew.-% des Mikropulvers Teilchen mit einem Durchmes-

ser von kleiner 24 µm. Der relative Span-Faktor betrug 2,5. Die

PCT/EP94/00007

Teilchendichte betrug 1,37 g/ml und das Schüttgewicht des Pulvers betrug 200 g/l.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen Partikelgrößenverteilungen wie sie 5 typischerweise beim erfindungsgemäßen Sprühtrocknen des unter Beispiel 1 angegebenen Polyarylenethersulfons, gelöst in N-Me-thylpyrrolidon, bei weiteren Versuchen erhalten wurden.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen raster-elektronenmikroskopische

10 Aufnahmen der in weiteren Versuchen typischerweise erhaltenen erfindungsgemäßen Mikropulver aus dem unter Beispiel 1 angegebenen Polyarylenethersulfons, das aus einer N-Methylpyrrolidonlösung sprühgetrocknet wurde.

Patentansprüche

- Mikropulver mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Prillen derer Schmelzen oder Sprühtrocknung derer Lösungen.
- Mikropulver nach Anspruch 1, enthaltend als wesentliche Kom ponente
 - A) Polyarylenethersulfone oder -ketone enthaltend, wiederkehrende Einheiten I

$$-N-Ar-T-Ar^{1}+Z-Ar^{2}-Q-Ar^{3}-$$
 (I)

in denen t und q jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 annehmen können; N -O- oder -S- bedeuten kann; T und Q eine chemische Bindung oder eine Gruppe 20 ausgewählt aus -O-, -S-, C=O, S=O, -SO₂-, -N=N-, -RaC=CR6- und -CRcRd- sein können; Ra und Rb jeweils Wasserstoffatome, C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, R^c und R^d jeweils Wasserstoffatome, C1- bis C10-Alkyl-, C1- bis C10-Alkoxy-, C_1 - bis C_{10} -Alkylaryl- oder C_6 - bis C_{18} -Arylgruppen bedeu-25 ten können, wobei die vorgenannten Gruppen jeweils auch mit Fluor und/oder Chloratomen substituiert sein können; Z eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und-SO2- sein kann; Ar, Ar^1 , Ar^2 und Ar^3 für C_6 bis C_{18} -Arylgruppen stehen, wobei diese Substituenten haben können, ausgewählt aus 30 C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_1 - bis C_{10} -Alkylaryl-, C_6 - bis C₁₈-Aryl-, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste und Halogenatome oder deren statistischen Copolymerisate oder Blockcopolymerisate und/oder

B) Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Umsetzen von A mit einer reaktiven Verbindung, die neben einer C-C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydro-xyl-, Epoxi-, Otazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam-oder Halogenbenzylgruppen enthalten oder deren statistischen Copolymerisaten oder Blockcopolymerisaten.

Abb.

16

3. Mikropulver nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylenethersulfone, enthaltend 5 bis 95 Mol-% wiederkehrende Einheiten II

5

10

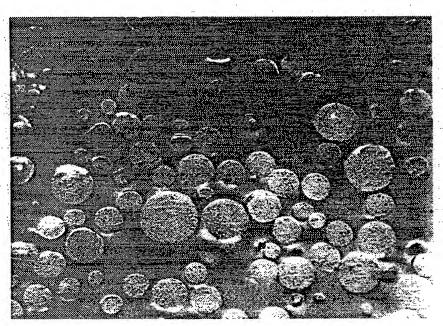
5 bis 95 Mol-% wiederkehrende Einheiten III

15

- 4. Mikropulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in denen der mittlere Teilchendurchmesser 1 bis 100 μm beträgt.
- 5. Mikropulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, erhältlich durch Sprühtrocknung von Polyarylenethersulfonelösungen, wobei als Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid ist.
- 6. Verfahren zur Herstellung von Mikropulvern, enthaltend als wesentliche Komponente Polyarylethersulfone oder -ketone dadurch gekennzeichnet, daß man Polyarylenethersulfon- oder -ketonlösungen sprühtrocknet.
- 7. Verwendung der Mikropulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung wäßriger Dispersionen.
 - 8. Wäßrige Dispersionen, enthaltend Mikropulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- **40** 9. Beschichtungen, hergestellt unter Verwendung der wäßrigen Dispersionen nach Anspruch 9.

1/6

FIG. 1

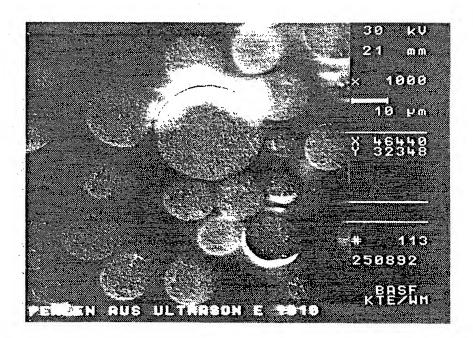


25089201

Vergr. 530:1

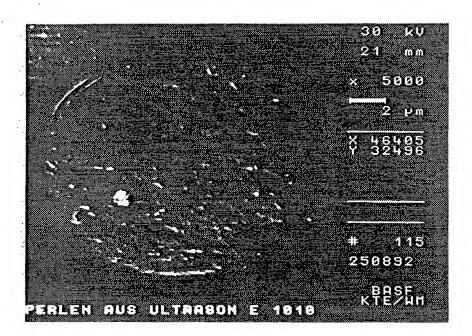
2/6

FIG.2

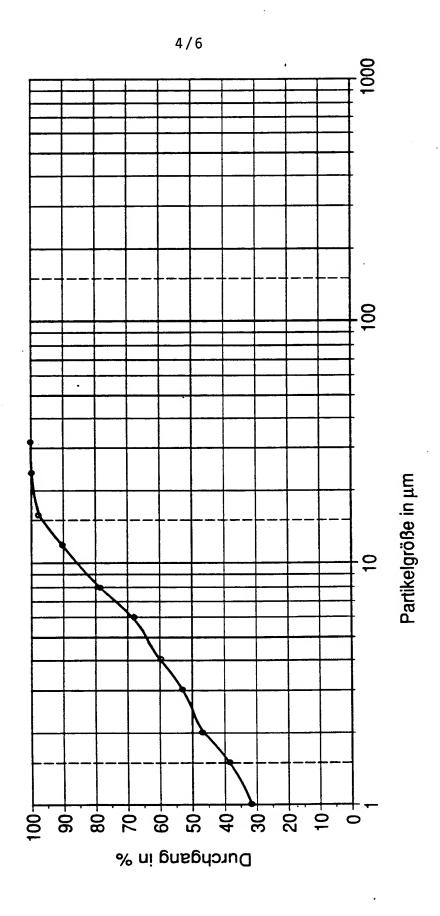


Vergr. 1000:1

FIG. 3



Vergr. 5000:1



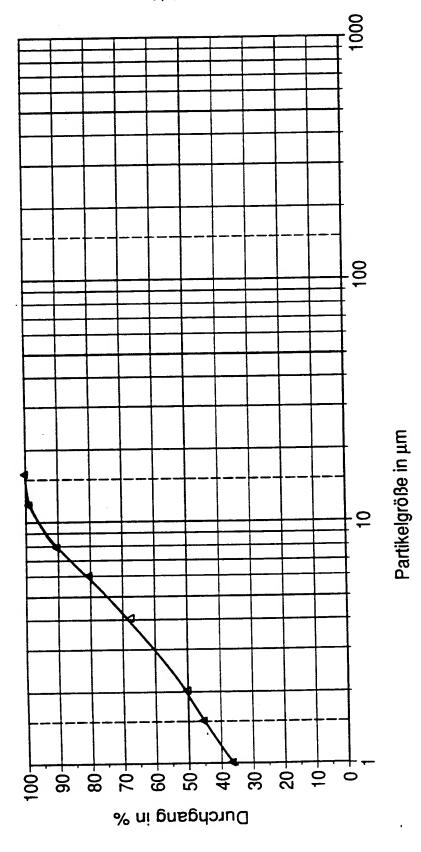


FIG.6

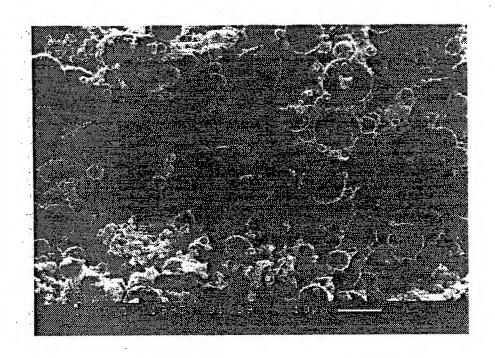
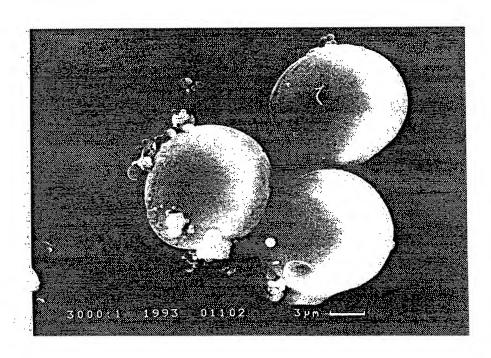


FIG.7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 94/00007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08J3/12 //C08L71:00, C08L81:06						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS	SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 COSJ COSG						
	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search terms used)	•			
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.			
х	GB,A,2 151 202 (NITTO ELECTRIC I	NDUSTRIAL	1-5			
Υ	CO. LTD.) 17 July 1985		1-6			
	see claims 1,4 see page 3, line 15 - page 3, li see figure 3; example 7					
Y	DE,A,24 03 660 (INVENTA AG FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG) 8 August 1974 see claims 1-3 see example 1		1-6			
A	GB,A,2 000 720 (ASAHI KASEI KOGY January 1979 see claims 8,9,11	1,5				
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.			
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the integration or priority date and not in conflict with considered to be of particular relevance "T" later document published after the integration or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention invention.			ith the application out			
"E" carlier filing	document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the d	t be considered to			
which citation "O" docum	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an i document is combined with one or ments, such combination being obvi	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled			
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family						
Date of the	e actual completion of the international search 22 April 1994	Date of mailing of the international s				
	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer				
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hallemeesch, Á				

* **1**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No. PCT/EP 94/00007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2151202	17-07-85	JP-A- 60125245 AU-B- 546059 AU-A- 2783584 DE-A- 3417200 FR-A- 2556234 US-A- 4690786	04-07-85 15-08-85 20-06-85 20-06-85 14-06-85 01-09-87
DE-A-2403660	08-08-74	CH-A- 587875 GB-A- 1394983 JP-A- 49110791 JP-B- 54025557 US-A- 3953401	13-05-77 21-05-75 22-10-74 29-08-79 27-04-76
GB-A-2000720	17-01-79	JP-C- 1331399 JP-A- 54016378 JP-B- 56034128 DE-A,B,C 2829630 FR-A,B 2396575 US-A- 4208508	14-08-86 06-02-79 08-08-81 18-01-79 02-02-79 17-06-80

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/00007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C08J3/12 //C08L71:00, C08L81:06					
Nach der Ir	Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHE	ERCHIERTE GEBIETE				
IPK 5	Recherchierter Mindestprüßtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C08J C08G				
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so				
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)		
C. ALS W	/ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
Х	GB,A,2 151 202 (NITTO ELECTRIC IN	DUSTRIAL	1-5		
Y	CO. LTD.) 17. Juli 1985		1-6		
	siehe Ansprüche 1,4 siehe Seite 3, Zeile 15 - Seite 3 32 siehe Abbildung 3; Beispiel 7	, Zeile	·		
Y	DE,A,24 03 660 (INVENTA AG FUR FOUND PATENTVERWERTUNG) 8. August 1 siehe Ansprüche 1-3 siehe Beispiel 1	1-6			
A	GB,A,2 000 720 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 17. Januar 1979 siehe Ansprüche 8,9,11		1,5		
	titere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie			
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlichtung weröffentlichtung micht als neu oder dem Prioritätsdatum veröffentlichtung veröffentlichtung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegen ist Theorie angegeben ist Veröffentlichtung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Pveröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach der dem Prioritätsdatum veröffentlichung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundelie Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren av Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren av Veröffentlichung, die wordem internationalen Anmelde datum erioritätsdatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren av Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren av Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht werden, wenn die Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung dieser Veröffentlichung					
	s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	echerchenberichts		
	22. April 1994	0 6. 05. 94			
	d Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter			
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Hallemeesch, A			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/00007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2151202	17-07-85	JP-A- 60125245 AU-B- 546059 AU-A- 2783584 DE-A- 3417200 FR-A- 2556234 US-A- 4690786	04-07-85 15-08-85 20-06-85 20-06-85 14-06-85 01-09-87
DE-A-2403660	08-08-74	CH-A- 587875 GB-A- 1394983 JP-A- 49110791 JP-B- 54025557 US-A- 3953401	13-05-77 21-05-75 22-10-74 29-08-79 27-04-76
GB-A-2000720	17-01-79	JP-C- 1331399 JP-A- 54016378 JP-B- 56034128 DE-A,B,C 2829630 FR-A,B 2396575 US-A- 4208508	14-08-86 06-02-79 08-08-81 18-01-79 02-02-79 17-06-80